

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-221671
 (43)Date of publication of application : 11.08.2000

(51)Int.CI. G03F 7/004
 H01J 11/00
 H01J 11/02

(21)Application number : 11-021318 (71)Applicant : TAIYO INK MFG LTD
 (22)Date of filing : 29.01.1999 (72)Inventor : FUKUSHIMA KAZUNOBU
 TOKAI HIROYUKI
 TAKAGI KOICHI
 FURUHASHI TADASHI

(54) PHOTOSETTING ELECTRICALLY CONDUCTIVE COMPOSITION AND PLASMA DISPLAY PANEL WITH ELECTRODE FORMED USING SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photosetting electrically conductive composition capable of simultaneously satisfying sufficient electric conductivity and blackness after firing without impairing superior adhesion to a substrate, superior resolution and suitability to firing in drying, exposing, developing and firing steps and to obtain a plasma display panel(PDP) with a lower layer (black layer) electrode circuit formed using the composition.

SOLUTION: The photosetting electrically conductive composition contains (A) black electrically conductive fine particles containing at least one selected from ruthenium oxide, ruthenium compounds, copper-chromium black multiple oxide and copper-iron black multiple oxide and having >20 m²/g specific surface area, (B) an organic binder, (C) a photopolymerizable monomer, (D) a photopolymerization initiator and, optionally, (E) inorganic fine particles. The composition is applied on the transparent electrode of a front glass substrate, exposed according to a prescribed pattern, developed and fired to form the lower layer (black layer) electrode circuit of PDP.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.01.2002
 [Date of sending the examiner's decision of rejection] 04.03.2003
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number] 3479463
 [Date of registration] 03.10.2003
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2003-05430
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 03.04.2003
 [Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-221671

(P2000-221671A)

(43)公開日 平成12年8月11日(2000.8.11)

(51)Int.Cl'

G 0 3 F 7/004
H 0 1 J 11/00
11/02

識別記号

5 0 1

F I

G 0 3 F 7/004
H 0 1 J 11/00
11/02

テマコード(参考)

5 0 1 2 H 0 2 5
K 5 C 0 4 0
B

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 17 頁)

(21)出願番号

特願平11-21318

(22)出願日

平成11年1月29日(1999.1.29)

(71)出願人

591021305
太陽インキ製造株式会社

東京都練馬区羽沢二丁目7番1号

(72)発明者

福島 和信
埼玉県比企郡嵐山町大字大藏388番地 太
陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

(72)発明者

東海 裕之
埼玉県比企郡嵐山町大字大藏388番地 太
陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

(74)代理人

100097135
弁理士 ▲吉▼田 築喜

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光硬化型導電性組成物及びそれを用いて電極形成したプラズマディスプレイパネル

(57)【要約】

【課題】 乾燥、露光、現像、焼成の各工程において基板に対する優れた密着性、解像性、焼成性を損なうことなく、焼成後において充分な導電性と黒さを同時に満足し得る、光硬化型導電性組成物及びそれを用いて下層(黒層)電極回路を形成したプラズマディスプレイパネル(PDP)を提供する。

【解決手段】 組成物の基本的な第一の態様は、(A)ルテニウム酸化物、ルテニウム化合物、銅-クロム系黒色複合酸化物及び銅-鉄系黒色複合酸化物の少なくとも1種類を含む比表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ より大きな黒色導電性微粒子、(B)有機バインダー、(C)光重合性モノマー、及び(D)光重合開始剤を含有し、第二の態様は、上記各成分に加えて、(E)無機微粒子を含有している。このような光硬化型導電性組成物を前面ガラス基板の透明電極上に塗布し、所定のパターン通りに露光し、現像、焼成することにより、PDPの下層(黒層)電極回路が形成される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 比表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ より大きな黒色導電性微粒子、(B) 有機バインダー、(C) 光重合性モノマー、及び(D) 光重合開始剤を含有することを特徴とする光硬化型導電性組成物。

【請求項2】 前記黒色導電性微粒子(A)が、ルテニウム酸化物、ルテニウム化合物、銅-クロム系黒色複合酸化物及び銅-鉄系黒色複合酸化物のいずれか少なくとも1種類であることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 さらに(E) 無機微粒子を含有することを特徴とする請求項1又は2に記載の組成物。

【請求項4】 前記黒色導電性微粒子(A)の配合量が、有機バインダー(B) 100重量部当り0.1~1.00重量部であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項5】 前記有機バインダー(B)は、カルボキシル基を有し、重量平均分子量が1,000~100,000、酸価が20~150mg KOH/g、二重結合当量が350~2,000の感光性樹脂であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項6】 前記有機バインダー(B)は、カルボキシル基とエチレン性不飽和二重結合を併せ持ち、重量平均分子量が1,000~100,000、酸価が20~150mg KOH/g、二重結合当量が350~2,000の感光性樹脂であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項7】 前記無機微粒子(E)は、軟化点400~600℃のガラス粉末、導電性粉末、耐熱性黒色顔料、シリカ粉末のうちから選ばれるいずれか少なくとも1種又は2種以上を混合したものであることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項8】 フィルム状に成形されていることを特徴とする請求項1乃至7のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項9】 前記請求項1乃至8のいずれか一項に記載の光硬化型導電性組成物の焼成物から電極回路が形成されてなるプラズマディスプレイパネル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、プラズマディスプレイパネル(以下、PDPと略称する)の前面基板に精細な電極回路を形成するのに有用なアルカリ現像型でかつ光硬化型の導電性組成物及びそれを用いて電極、特にバス電極の下層(黒層)を形成したPDPに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 PDPはプラズマ放電による発光を利用して映像や情報の表示を行う平面ディスプレイであり、パネル構造、駆動方法によってDC型とAC型に分類される。PDPによるカラー表示の原理は、リブ(隔壁)

によって離間された前面ガラス基板と背面ガラス基板に形成された対向する両電極間のセル空間(放電空間)内でプラズマ放電を生じさせ、各セル空間内に封入されているHe、Xe等のガスの放電により発生する紫外線で背面ガラス基板内面に形成された蛍光体を励起し、3原色の可視光を発生させるものである。各セル空間は、DC型PDPにおいては格子状のリブにより区画され、一方、AC型PDPにおいては基板面に平行に列設されたリブにより区画されるが、いずれにおいてもセル空間の区画は、リブによりなされている。以下、添付図面を参照しながら簡単に説明する。

【0003】 図1は、フルカラー表示の3電極構造の面放電方式PDPの構造例を部分的に示している。前面ガラス基板1の下面には、放電のための透明電極3a又は3bと該透明電極のライン抵抗を下げるためのバス電極4a又は4bとからなる一対の表示電極2a、2bが所定のピッチで多数列設されている。これらの表示電極2a、2bの上には、電荷を蓄積するための透明誘電体層5(低融点ガラス)が印刷、焼成によって形成され、その上に保護層(MgO)6が蒸着されている。保護層6は、表示電極の保護、放電状態の維持等の役割を有している。一方、背面ガラス基板11の上には、放電空間を区画するストライプ状のリブ(隔壁)12と各放電空間内に配されたアドレス電極(データ電極)13が所定のピッチで多数列設されている。また、各放電空間の内面には、赤(14a)、青(14b)、緑(14c)の3色の蛍光体膜が規則的に配されている。フルカラー表示においては、前記のように赤、青、緑の3原色の蛍光体膜14a、14b、14cで1つの画素が構成される。上記PDPでは、一対の表示電極2aと2bの間に交流のパルス電圧を印加し、同一基板上の電極間で放電させるので、「面放電方式」と呼ばれている。また、放電により発生した紫外線は背面基板11の蛍光体膜14a、14b、14cを励起し、発生した可視光を前面基板1の透明電極3a、3bを通して見る構造となっている(反射型)。

【0004】 前記バス電極4a、4bの形成は、従来、Cr-Cu-Crの3層を蒸着やスパッタリングにより成膜した後、フォトリソグラフィー法でバーニングが行われてきた。しかし、工程数が多く高コストとなるため、最近では、銀ベースト等の導電性ペーストをスクリーン印刷した後、焼成する方法、あるいは $150\mu\text{m}$ 以下の線幅とするためには、感光性導電性ペーストを塗布し、パターンマスクを通して露光した後、現像し、次いで焼成する方法が行われている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 このようにしてバス電極4a、4bが形成されるPDPの前面基板においては、近年、画面のコントラストを向上させるために、バス電極を形成する際に、表示側となる下層(透明電極3

a、3 bと接触する層)に導電性の劣る黒色導電性ペーストを印刷し、その上に導電性の良い銀ペーストの白層を印刷して、白黒二層構造の電極を形成することが行われている。この場合、黒色導電性ペーストとしては、銀粉末と耐熱性黒色顔料を配合した樹脂組成物が用いられている。そのため、かかる黒色導電性ペーストでは、導電性と黒さのバランスをとりながら銀粉末と黒色顔料の配合量を調整する必要があり、導電性と黒さを同時に満足し得る電極を得ることができないというのが実情であった。つまり、導電性を確保するために銀粉を多く配合すると、銀の色調のために鮮明な黒色を得ることができない。一方、鮮明な黒色を得るために黒色顔料を多く配合すると、所望の導電性を得ることができない。

【0006】そこで本発明は、このような従来技術が抱える課題を解決するためになされたものであり、その主たる目的は、導電性組成物が乾燥、露光、現像、焼成の各工程において基板に対する優れた密着性、解像性、焼成性を損なうことなく、焼成後において充分な導電性と黒さを同時に満足し得る、光硬化型の導電性組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、このような光硬化型の導電性組成物から高精細の電極回路、特に前面基板に形成される白黒2層のバス電極において充分な層間導電性(透明電極とバス電極白層との層間導通)と黒さを同時に満足し得る下層(黒層)電極回路を形成したPDPを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、本発明によれば光硬化型導電性組成物が提供され、その基本的な第一の態様は、(A) 比表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ より大きな黒色導電性微粒子、(B) 有機パインダー、(C) 光重合性モノマー、及び(D) 光重合開始剤を含有することを特徴としており、また第二の態様は、上記各成分に加えて、(E) 無機微粒子を含有することを特徴としている。上記黒色導電性微粒子(A)としては、ルテニウム酸化物、ルテニウム化合物、銅-クロム系黒色複合酸化物及び銅-鉄系黒色複合酸化物のいずれか少なくとも1種類が好適に用いられる。このような本発明の光硬化型導電性組成物は、ペースト状形態であってもよく、また予めフィルム状に製膜したドライフィルムの形態であってもよい。さらに本発明によれば、このような光硬化型導電性組成物の焼成物から前面基板の電極回路が形成されてなるPDPが提供される。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明者らは、上記目的の実現に向け鋭意研究した結果、光硬化型導電性組成物に、導電性微粒子(A)として比表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ より大きな黒色導電性微粒子、とりわけルテニウム酸化物、ルテニウム化合物及び銅-クロム系黒色複合酸化物及び/又は銅-鉄系黒色複合酸化物のいずれか少なくとも1種類を含むものからなる比表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ より大きな

黒色導電性微粒子を添加すると、形成される黒色導電性皮膜が緻密なものとなり、薄膜でも充分な黒さを呈することができ、また緻密であるが故に、薄膜化しても導電性に優れ、その結果、乾燥、露光、現像、焼成の各工程において基板に対する優れた密着性、解像性、焼成性を損なうことなく、焼成後において充分な層間導電性及び黒さを同時に満足し得ることを見出した。従って、このような光硬化型導電性組成物をPDP前面基板に形成される黑白2層のバス電極の黒層の材料として用いれば、バス電極は、黒層がITOやネサなどの透明電極と白層の間に挟持されたサンドイッチ構造を有するため、透明電極と白層との層間導通、並びに画面側から見たときの黒さを共に充分満足させることができるようになる。

【0009】このように、本発明の光硬化型導電性組成物においては、黒色導電性微粒子として比表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ より大きく、好ましくは $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の微粒子を用いる。この理由は、比表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ より大きければ、少量の添加でも、密着性等を損なうことなく緻密な焼成皮膜を形成でき、充分な層間導電性及び黒さを同時に満足し得る下層(黒層)電極用の導電性組成物を提供することができるからである。一方、黒色導電性微粒子の比表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ よりも小さくなればなる程焼成皮膜の緻密性が悪くなり、後述する実施例及び比較例から明らかのように、形成される下層電極膜の黒度が劣化し、また抵抗値も大きくなり易い。黒度を上げるために黒色導電性微粒子の配合量を増大すれば、光の透過を妨げ、充分な光硬化性が得られないという問題が発生する。従って、黒色導電性微粒子の比表面積は $20\text{ m}^2/\text{g}$ よりも大きくする必要がある。

【0010】黒色導電性微粒子は、PDP用の電極作成工程においては $500\text{ }^\circ\text{C} \sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ という高温焼成を伴うため、高温での色調や導電性の安定性を有するものである必要があり、例えればルテニウム酸化物やルテニウム化合物、銅-クロム系黒色複合酸化物、銅-鉄系黒色複合酸化物等が好適に用いられる。特に、ルテニウム酸化物やルテニウム化合物は、高温での色調や導電性の安定性に極めて優れることから最適である。このルテニウム酸化物又はルテニウム化合物は、いずれも希少金属であるルテニウムを含有しているため高価であり、これを多量に用いるとコスト高となり好ましくない。この点、本発明に従って、比表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ より大きな導電性微粒子を用いれば、少量の添加で所望の特性を得ることができる。即ち、本発明の光硬化型導電性組成物によれば、コスト面で問題はなく、光の透過を妨げる導電性粒子が少ないとから光の透過性においても有利である。

【0011】上記ルテニウム酸化物としては RuO_2 が好ましい。ルテニウム化合物としては、 Ru^{4+} 、 Ir^{4+} 又はそれらの混合物(M^2)の多成分化合物である下記一般式で表わされるバイロクロア酸化物の一種であるルテニウム多酸化物が挙げられる：



式中、Mはイットリウム、タリウム、インジウム、カドミウム、鉛、銅及び希土類金属よりなる群から選ばれ、M¹は白金、チタン、クロム、ロジウム及びアンチモンよりなる群から選ばれ、M²はルテニウム、イリジウム又はその混合物であり、xは0~2であるが、1価の銅に対してはxは≤1であり、yは0~0.5であるが、M¹がロジウムであるか、又は白金、チタン、クロム、ロジウム及びアンチモンのうちから複数選ばれる場合にはyは0~1であり、そしてzは0~1であるが、Mが2価の鉛又はカドミウムの場合にはこれは少なくとも約x/2に等しい値である。これらルテニウム系バイロクロア酸化物は、米国特許第3 583 931号明細書に詳細に記載されている。

【0012】好ましいルテニウム系バイロクロア酸化物は、ルテン酸ビスマスB_{1.2}Ru₂O₇及びルテン酸鉛Pb₂Ru₂O₆である。これらは、容易に精製された状態で得られ、ガラスバインダーにより悪影響を受けず、比較的小さいTCR(抵抗の温度係数)を有しており、空气中で約1000°Cまで加熱した場合でも安定であり、そして還元性雰囲気中でも比較的の安定である。より好ましいものはルテン酸鉛Pb₂Ru₂O₆である。その他、Pb_{1.5}Bi_{0.5}Ru₂O_{6.25}、CdBiRu₂O_{6.5}、NbBiRu₂O₇、BiInRu₂O₇、Bi₂IrRuO₇、GdBiRu₂O₇、BaRuO₃、Ba₂RuO₄、SrRuO₃、CaRuO₃、Co₂RuO₄、LaRuO₃、LiRuO₃等を用いることもできる。上記のようなルテニウム酸化物及びルテニウム化合物は、単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0013】銅-クロム系黒色複合酸化物としては、CuO-Cr₂O₃やCuO-Cr₂O₃-Mn₂O₃などがあり、銅-鉄系黒色複合酸化物としては、CuO-Fe₂O₃やCuO-Fe₂O₃-Mn₂O₃、CuO-Fe₂O₃-Mn₂O₃-Al₂O₃などがある。

【0014】このような黒色導電性微粒子(A)の形状は、球状、フレーク状、デンドライト状など種々のものを用いることができるが、光特性、分散性を考慮すると、球状のものを用いることが好ましい。黒色導電性微粒子(A)の配合量は、有機バインダー(B)100重量部当り0.1~100重量部、好ましくは5~50重量部の範囲が適当である。この理由は、黒色導電性微粒子の配合量が上記範囲よりも少ないと、焼成後に充分な導電性や黒さが得られず、一方、上記範囲を超える配合量では、光の透過性が劣化する他に、コスト高となり好ましくないからである。

【0015】前記、有機バインダー(B)としては、カルボキシル基を有する樹脂、具体的にはそれ自体がエチレン性不飽和二重結合を有するカルボキシル基含有感光性樹脂及びエチレン性不飽和二重結合を有さないカルボキシル基含有樹脂のいずれも使用可能である。好適に使

用できる樹脂(オリゴマー及びポリマーのいずれでもよい)としては、以下のようなものが挙げられる。

(1) (a) 不飽和カルボン酸と(b)不飽和二重結合を有する化合物を共重合させることによって得られるカルボキシル基含有樹脂

(2) (a) 不飽和カルボン酸と(b)不飽和二重結合を有する化合物の共重合体にエチレン性不飽和基をペンドントとして付加させることによって得られるカルボキシル基含有感光性樹脂

(3) (c) グリシル基と不飽和二重結合を有する化合物と(b)不飽和二重結合を有する化合物の共重合体に、(a)不飽和カルボン酸を反応させ、生成した2級の水酸基に(d)多塩基酸無水物を反応させて得られるカルボキシル基含有感光性樹脂

(4) (e) 不飽和二重結合を有する酸無水物と(b)不飽和二重結合を有する化合物の共重合体に、(f)水酸基と不飽和二重結合を有する化合物を反応させて得られるカルボキシル基含有感光性樹脂

(5) (g) エポキシ化合物と(h)不飽和モノカルボン酸を反応させ、生成した2級の水酸基に(d)多塩基酸無水物を反応させて得られるカルボキシル基含有感光性樹脂

(6) (b) 不飽和二重結合を有する化合物とグリシル(メタ)アクリレートの共重合体のグリシル基に、

(i) 1分子中に1つのカルボキシル基を有し、エチレン性不飽和結合を持たない有機酸を反応させ、生成した2級の水酸基に(d)多塩基酸無水物を反応させて得られるカルボキシル基含有樹脂

(7) (j) 水酸基含有ポリマーに(d)多塩基酸無水物を反応させて得られるカルボキシル基含有樹脂

(8) (j) 水酸基含有ポリマーに(d)多塩基酸無水物を反応させて得られるカルボキシル基含有樹脂に、

(c) グリシル基と不飽和二重結合を有する化合物をさらに反応させて得られるカルボキシル基含有感光性樹脂

上記に列挙したもののなかでも、それ自体がエチレン性不飽和二重結合を有するカルボキシル基含有感光性樹脂(2)~(5)及び(8)が好ましい。

【0016】前記(1)のカルボキシル基含有樹脂は、不飽和カルボン酸(a)と不飽和二重結合を有する化合物(b)の共重合体であり、前記(2)のカルボキシル基含有感光性樹脂は、不飽和カルボン酸(a)と不飽和二重結合を有する化合物(b)の共重合体のカルボキシル基の一部に、充分な光硬化深度が得られる程度にまで光硬化性を向上させる割合で、例えばグリシル(メタ)アクリレートを反応させ、該グリシル(メタ)アクリレートの不飽和二重結合を側鎖に導入した樹脂である。上記共重合体の一方のモノマー成分である不飽和カルボン酸(a)の有するカルボキシル基の一部は未反応のまま残存するため、得られるカルボキシル基含有感光

性樹脂は、アルカリ水溶液に対して可溶性である。そのため、このような樹脂を含有する導電性組成物から形成した皮膜は、選択的露光後にアルカリ水溶液により安定した現像が可能となる。

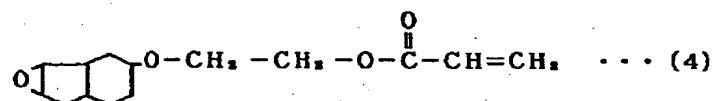
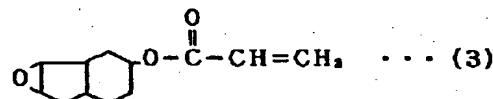
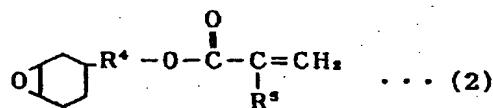
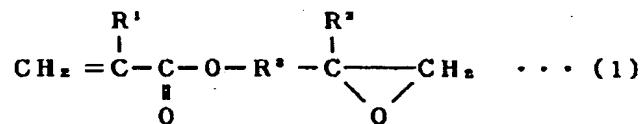
【0017】前記不飽和カルボン酸(a)の具体的な例としては、アクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニル酢酸、又はこれらの酸無水物、さらには、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水ビロメリット酸などの酸無水物と2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類などの水酸基を有する不飽和化合物との反応生成物等が挙げられ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。これらの中でもアクリル酸及び/又はメタアクリル酸(以外、これらを総称する場合、(メタ)アクリル酸という)が好ましい。また、本明細書中で(メタ)アクリレートとは、アクリレートとメタアクリレートを総称する用語である。

【0018】前記不飽和二重結合を有する化合物(b)の具体例としては、スチレン、クロロスチレン、 α -メチルスチレン；置換基としてメチル、エチル、n-ブロピル、イソブロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル、アミル、2-エチルヘキシル、オクチル、カプリル、ノニル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、シクロヘキシル、イソボルニル、メトキシエチル、ブロキシエチル、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル等を有する(メタ)アクリレート；ポリエチレングリコールのモノ(メタ)アクリレート又はポリブロビレングリコール

のモノ(メタ)アクリレート；酢酸ビニル、醋酸ビニル、安息香酸ビニル；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド、N-ヒドロキシメチルメタクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-エトキシメチルアクリルアミド、N-ブロキシメチルアクリルアミド、アクリロニトリル、ビニルエーテル類、もしくはイソブチレン等が挙げられ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。これらの化合物の中でも、好ましくは、スチレン、 α -メチルスチレン、低級アルキル(メタ)アクリレート、イソブチレンが用いられ、特に樹脂の熱分解性の点からはメチルメタアクリレートが好ましい。

【0019】エチレン性不飽和基を有するベンダントとしては、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などがある。このようなベンダントを前記共重合体に付加させる方法は、共重合体のカルボキシル基に、グリシジル基を有するエチレン性不飽和化合物や(メタ)アクリル酸クロライドを付加反応させる方法が一般的である。ここでいうグリシジル基を有するエチレン性不飽和化合物や(メタ)アクリル酸クロライドとしては、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、 α -メチルグリシジル(メタ)アクリレート、 α -エチルグリシジル(メタ)アクリレート、クロトン酸グリシジルエーテル、イソクロトン酸グリシジルエーテル、(メタ)アクリル酸クロライド、アリルクロライド、メタアリルクロライドや、下記式(1)～(4)で示される化合物などが挙げられる。これらの中でもグリシジル(メタ)アクリレートが好ましい。

【化1】



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ水素原子又はメチル基を表わし、 R^4 は炭素数1～12の脂肪族炭化水素を表わし、 R^5 は $-\text{CH}_2-$ 又は $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-(\text{CH}_2)_n-$ を表わす。)

【0020】前記(3)のカルボキシル基含有感光性樹脂は、(c)分子中にグリシジル基と不飽和二重結合を有する化合物と前記(b)不飽和二重結合を有する化合物の共重合体のエポキシ基に、充分な光硬化深度が得られる程度にまで光硬化性を向上させる割合で、前記

(a) 不飽和カルボン酸のカルボキシル基を反応させ、該不飽和カルボン酸の不飽和二重結合を側鎖に導入すると共に、上記付加反応で生成した2級の水酸基に(d)多塩基酸無水物をエステル化反応させ、側鎖にカルボキシル基を導入した樹脂である。

【0021】上記分子中にグリシジル基と不飽和二重結合を含有する化合物(c)の具体例としては、グリシジル(メタ)アクリレート、 α -メチルグリシジル(メタ)アクリレートや、前記式(1)～(4)で示される化合物などが挙げられ、これらを単独又は2種以上を組み合わせて用いることができる。一方、多塩基酸無水物(d)の具体例としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水アジピン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水イタコン酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等が挙げられ、これらを単独又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0022】前記(4)のカルボキシル基含有感光性樹

脂は、(e)不飽和二重結合を有する酸無水物と前記

(b)不飽和二重結合を有する化合物の共重合体の酸無水物基の一部に、充分な光硬化深度が得られる程度にまで光硬化性を向上させる割合で、(f)水酸基と不飽和二重結合を有する化合物の水酸基を反応させてハーフエステルとし、該化合物(f)の不飽和二重結合を側鎖に導入した樹脂である。

【0023】前記不飽和二重結合を有する酸無水物

(e)の具体的な例としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、さらには無水ピロメリット酸と2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類などの水酸基を有する不飽和化合物との部分反応生成物等が挙げられ、これらを単独又は2種以上を組み合わせて用いることができる。これらの中でも、ポリマーを安定して合成できる無水マレイン酸が好ましい。

【0024】水酸基と不飽和二重結合を有する化合物

(f)の具体例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類；(メタ)アクリレートにカブロラクトンを反応させたモノマー、(メタ)アクリレートにポリカブロラクトンオリゴマーを反応させたマクロモノマー等が挙げら

れ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。前記したようなカルボキシル基含有感光性樹脂(2)～(4)は、光硬化性、焼成性に優れると共に、後述する安定剤の効果を損なうことはなく、組成物の保存安定性に寄与する。

【0025】前記(5)のカルボキシル基含有感光性樹脂は、(g)エポキシ化合物のエポキシ基に、充分な光硬化深度が得られる程度にまで光硬化性を向上させる割合で、(h)不飽和モノカルボン酸のカルボキシル基を反応させ、例えばエポキシアクリレートを生成させると共に、上記付加反応で生成した2級の水酸基に前記

(d)多塩基酸無水物をエステル化反応させ、側鎖にカルボキシル基を導入した樹脂である。このようなカルボキシル基含有感光性樹脂は、光硬化性に優れると共に、バックボーンポリマーのエポキシアクリレートは疎水性を示す。従って、該樹脂を含有する光硬化型導電性組成物を用いた場合、エポキシアクリレートの疎水性が有利に利用され、光硬化しにくいパターン深部の耐現像性が向上する。その結果、現像及び露光工程における条件設定の余裕度が広がり、量産時の歩留りを向上できると共に、焼成後のパターンエッジのカール発生を大幅に低減でき、高アスペクト比、高精細な電極回路を形成できる。なお、焼成時の熱により解重合しやすいアクリル系共重合樹脂を上記カルボキシル基含有感光性樹脂と混合し、それによって導電性組成物の焼結温度を下げ、また、使用する全樹脂中の二重結合濃度を調整することもできる。

【0026】前記エポキシ化合物(g)としては、全ゆるエポキシ樹脂が使用可能であるが、代表的な例としては、ビスフェノールA型、水添ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビスフェノールS型、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型、ビスフェノールAのノボラック型、ビフェノール型、ピキシレノール型、N-ジメチルアミノ型等の公知慣用のエポキシ化合物や、市販品として好適なものとしてはダイセル社製EP-3150等が挙げられ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0027】不飽和モノカルボン酸(h)の具体例としては、アクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ケイ皮酸、 α -シアノケイ皮酸、 β -ステチリルアクリル酸、 β -フルフリルアクリル酸等が挙げられ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0028】前記エポキシ化合物(g)と不飽和モノカルボン酸(h)の反応は、エポキシ基の当量数/カルボキシル基の当量数が0.8～1.2、好ましくは0.9～1.05となる割合で行なうことが好ましい。エポキシ基の当量数/カルボキシル基の当量数が0.8未満では、不飽和モノカルボン酸が残るため臭気の問題があり、一方、上記当量数が1.2を越えた場合、エポキシ

基が多く残るため、多塩基酸無水物を反応させる段階でゲル化し易くなるので好ましくない。また、生成した2級の水酸基に対する多塩基酸無水物の反応比率は、最終的に得られる樹脂の酸価が好ましくは30～160mg KOH/gの範囲内となるように調整する。一般には、エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸の反応で生成する水酸基1当量に対し、多塩基酸無水物の当量が0.3以上、好ましくは0.5以上である。

【0029】前記(6)のカルボキシル基含有樹脂は、前記(b)不飽和二重結合を有し、水酸基や酸性基を持たないアルキル(メタ)アクリレート、置換もしくは非置換スチレンなどの化合物とグリシジル(メタ)アクリレートを主鎖とする共重合体のグリシジル基に、(i)1分子中に1つのカルボキシル基を有し、エチレン性不飽和結合を持たない有機酸を反応させ、生成した2級のOH基に前記(d)多塩基酸無水物を付加反応させて得られる樹脂である。この樹脂におけるカルボキシル基の導入は、上記共重合体のペンドントのグリシジル基に有機酸を反応させることによって生成し、かつ主鎖近傍に位置する2級の水酸基に、多塩基酸無水物を付加反応させて行われるものであるため、カルボキシル基は側鎖の主鎖近傍部位に結合しており、主鎖と側鎖の立体的障害により塩基性の導電性粒子との接触が制御される。その結果、導電性粒子と共にこのようなアルカリ可溶性のカルボキシル基含有樹脂を含有する組成物は、優れた保存安定性を示し、保存中に粘度の変化やゲル化を殆ど生ずることはない。

【0030】前記1分子中に1つのカルボキシル基を有し、エチレン性不飽和二重結合を持たない有機酸(i)としては、酢酸、プロピオン酸、n-酪酸、イソ-酪酸、n-ジメチル酪酸、エチル酪酸、ヘキサン酸、2-メチルベンタノン酸、2-エチルベンタノン酸、ヘプタン酸、2-メチルヘプタン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、n-ヘプタデカン酸など、炭素数2～17のアルキルカルボン酸、あるいは置換もしくは非置換安息香酸、(R)、(S)-2-フェニルプロピオン酸、(R)-1-フェニルイソプロピオン酸、2-フェニル酪酸、4-フェニル酪酸等の芳香族基含有アルキルカルボン酸などが挙げられ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0031】前記(7)のカルボキシル基含有樹脂は、(j)水酸基含有ポリマーに酸性度の比較的弱い前記(d)多塩基酸無水物を反応させてカルボキシル基を導入した樹脂である。このようなカルボキシル基含有樹脂は、親水性基(カルボキシル基、水酸基)を有するため、基板に対する良好な濡れ性を示し、また高温において容易に熱分解し、これを含有する導電性組成物は乾燥、露光、現像、焼成の各工程において基板に対する安定した密着性や良好な保存安定性を示し、しかも焼成性にも優れている。

【0032】一方、前記(8)のカルボキシル基含有感光性樹脂は、前記カルボキシル基含有樹脂(7)のカルボキシル基に、充分な光硬化深度が得られる程度にまで光硬化性を向上させる割合で、前記(c)グリシジル基と不飽和二重結合を有する化合物のエポキシ基を反応させ、該化合物(c)の不飽和二重結合を側鎖に導入した樹脂である。このようなカルボキシル基含有感光性樹脂は、光硬化性に優れ、多量の導電性粉末と共に配合して導電性組成物を構成しても、充分な光硬化深度を示す。また、焼成性に優れると共に、後述する安定剤の効果を損なうことはなく、組成物の保存安定性向上に寄与する。

【0033】前記水酸基含有ポリマー(j)としては、オレフィン系水酸基含有ポリマー、アクリル系ポリオール、ゴム系ポリオール、ポリビニルアセタール、ステレンアリルアルコール系樹脂、セルロースなどを用いることができる。オレフィン系水酸基含有ポリマーとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン等を主鎖とし、主鎖又は側鎖に水酸基を有する樹脂を用いることができ、また、アリルアルコールとエチレン又はブタジエンの共重合物などを用いることができる。

【0034】アクリル系ポリオールの具体例としては、三菱レイヨン(株)製のLR2507、LR2516、LR257、LR989、LR2536、LR532、LR598、LR566、LR286、LR511、LR2528等が挙げられ、ゴム系ポリオールの具体例としては三井石油化学(株)製のユニストールP901、クラレ(株)製のクラブレンLIR-506、TL-20、TH-1TH-21、TH-31、クラボールP-510、クラボールP-15610、クラボールP-5010、等が挙げられ、また、ステレンアリルアルコール樹脂の具体例としてはモンサント(株)製のRJ100、RJ101、アーコケミカル(株)製のSAA100、SAA101等が挙げられる。

【0035】ポリビニルアセタールとしては、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルホルマール等を用いることができ、積水化学工業(株)製のエスレックBMS、エスレックBLS、エスレックBH-S、エスレックBL-SH、エスレックBMSH等が挙げられる。

【0036】セルロースとしては、セルロース、セルロースの水酸基の一部をエステル化したアセチルセルロース、ニドロセルロースをはじめ、プロピオン酸、酪酸、リン酸、硫酸、フタル酸等の酸のセルロースエステルが挙げられる。また酸を混合した混合エステルも用いることができる。さらにセルロースエーテルとして、セルロースの水酸基の一部をエーテル化したメチルセルロース、エチルセルロース、ベンジルセルロース、カルボキシメチルセルロース等が挙げられる。

【0037】使用する水酸基含有ポリマー(j)としては、上記以外のいかなるポリマーも使用可能であるが、

水酸基価が50~250(KOH)mg/gのものが好ましい。なお、信越化学工業(株)製のヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートサクシネート、セルロースアセテートヘキサヒドロフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースヘキサヒドロフタレート等は、そのままカルボキシル基含有樹脂(7)として使用できる。

【0038】前記したようなカルボキシル基含有感光性樹脂及びカルボキシル基含有樹脂は、単独で又は混合して用いてもよいが、いずれの場合でもこれらは合計で組成物全量の10~80重量%の割合で配合することが好ましい。これらのポリマーの配合量が上記範囲よりも少な過ぎる場合、形成する皮膜中の上記樹脂の分布が不均一になり易く、充分な光硬化性及び光硬化深度が得られ難く、選択的露光、現像によるパターンングが困難となる。一方、上記範囲よりも多過ぎると、焼成時のパターンのよれや線幅収縮を生じ易くなるので好ましくない。

【0039】また、上記カルボキシル基含有感光性樹脂及びカルボキシル基含有樹脂としては、それぞれ重量平均分子量1,000~100,000、好ましくは5,000~50,000、及び酸価20~150mgKOH/gを有し、かつ、カルボキシル基含有感光性樹脂の場合、その二重結合当量が350~2,000、好ましくは400~1,500のものを好適に用いることができる。上記樹脂の分子量が1,000より低い場合、現像時の導電性皮膜の密着性に悪影響を与え、一方、100,000よりも高い場合、現像不良を生じ易いので好ましくない。また、酸価が20mgKOH/gより低い場合、アルカリ水溶液に対する溶解性が不充分で現像不良を生じ易く、一方、150mgKOH/gより高い場合、現像時に導電性皮膜の密着性の劣化や光硬化部(露光部)の溶解が生じるので好ましくない。さらに、カルボキシル基含有感光性樹脂の場合、感光性樹脂の二重結合当量が350よりも小さいと、焼成時に残渣が残り易くなり、一方、2,000よりも大きいと、現像時の作業余裕度が狭く、また光硬化時に高露光量を必要とするので好ましくない。

【0040】本発明において光重合性モノマー(C)は、組成物の光硬化性の促進及び現像性を向上させるために用いる。光重合性モノマー(C)としては、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリウレタンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ベンタエリスリトールトリアクリレート、ベンタエリスリトールテトラアクリレート、トリメチロールプロ

ベンエチレンオキサイド変性トリアクリレート、トリメチロールプロパンプロビレンオキサイド変性トリアクリレート、ジベンタエリスリトルベンタアクリレート、ジベンタエリスリトルヘキサアクリレート及び上記アクリレートに対応する各メタクリレート類；フタル酸、アジピン酸、マレイン酸、イタコン酸、こはく酸、トリメリット酸、テレフタル酸等の多塩基酸とヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートとのモノ-、ジ-、トリ-又はそれ以上のポリエステルなどが挙げられるが、特定のものに限定されるものではなく、またこれらを単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。これらの光重合性モノマーの中でも、1分子中に2個以上のアクリロイル基又はメタクリロイル基を有する多官能モノマーが好ましい。

【0041】このような光重合性モノマー（C）の配合量は、前記有機バインダー（カルボキシル基含有感光性樹脂及び/又はカルボキシル基含有樹脂）（B）100重量部当り20～100重量部が適當である。光重合性モノマー（C）の配合量が上記範囲よりも少ない場合、組成物の充分な光硬化性が得られ難くなり、一方、上記範囲を超えて多量になると、皮膜の深部に比べて表面部の光硬化が早くなるため硬化むらを生じ易くなる。

【0042】前記光重合開始剤（D）の具体例としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾイシエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインとベンゾインアルキルエーテル類；アセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1, 1-ジクロロアセトフェノン等のアセトフェノン類；2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタノン-1等のアミノアセトフェノン類；2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-*t*-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン等のアントラキノン類；2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類；ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；又はキサントン類；(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-ベンチルホスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルfosfinオキサイド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルfosfinオキサイド、エチル-2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルfosfinオキサイド等のfosfinオキサイド類；各種バーオキサイド類などが挙げられ、これら公知慣用の光重合開始剤を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。これらの光重合開始

剤（D）の配合割合は、前記有機バインダー（カルボキシル基含有感光性樹脂及び/又はカルボキシル基含有樹脂）（B）100重量部当り1～30重量部が適當であり、好ましくは、5～20重量部である。

【0043】また、上記のような光重合開始剤（D）は、N, N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N, N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、ベンチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の三級アミン類のような光増感剤の1種あるいは2種以上と組み合わせて用いることができる。さらに、より深い光硬化深度を要求される場合、必要に応じて、可視領域でラジカル重合を開始するチバ・スペシャルティー・ケミカルズ社製イルガキュア784等のチタノセン系光重合開始剤、ロイコ染料等を硬化助剤として組み合わせて用いることができる。

【0044】本発明の組成物は、必要に応じて軟化点400～600℃のガラス粉末、導電性粉末、耐熱性黒色顔料、シリカ粉末等の無機微粒子（E）を配合することができる。ガラス粉末は、焼成後の導体回路の密着性向上のため、導電性微粒子（A）100重量部当り200重量部以下、好ましくは150重量部以下の割合で添加できる。ガラス粉末としては、ガラス転移点（T_g）300～500℃、ガラス軟化点（T_s）400～600℃のものが好ましい。また、解像度の点からは、平均粒径20μm以下、好ましくは5μm以下のガラス粉末を用いることが好ましい。上記のような低融点ガラス粉末を光硬化型導電性組成物に添加することにより、露光・現像後の皮膜は600℃以下で容易に焼成可能となり、特にPDPの電極形成に有用である。但し、本発明の組成物では燃焼性の良好な有機バインダーが用いられ、ガラス粉末が溶融する前に脱バインダーが完了するよう組成されているものの、ガラス粉末の軟化点が400℃より低いと、これよりも低い温度で溶融が生じて有機バインダーを包み込み易くなり、残存する有機バインダーが分解することによって組成物中にブリスターが生じ易くなるので好ましくない。

【0045】低融点ガラス粉末としては、酸化鉛、酸化ビスマス、又は酸化亜鉛を主成分とするガラス粉末が好適に使用できる。酸化鉛を主成分とするガラス粉末の好ましい例としては、酸化物基準の重量%で、PbOが48～82%、B₂O₃が0.5～22%、SiO₂が3～32%、Al₂O₃が0～12%、BaOが0～10%、ZnOが0～15%、TiO₂が0～2.5%、Bi₂O₃が0～25%の組成を有し、軟化点が420～590℃である非結晶性フリットが挙げられる。

【0046】酸化ビスマスを主成分とするガラス粉末の好ましい例としては、酸化物基準の重量%で、Bi₂O₃が35～88%、B₂O₃が5～30%、SiO₂が0～20%、Al₂O₃が0～5%、BaOが1～25%、Z

NO が1~20%の組成を有し、軟化点が420~590°Cである非結晶性フリットが挙げられる。

【0047】酸化亜鉛を主成分とするガラス粉末の好ましい例としては、酸化物基準の重量%で、 ZnO が25~60%、 K_2O が2~15%、 B_2O_3 が25~45%、 SiO_2 が1~7%、 Al_2O_3 が0~10%、 BaO が0~20%、 MgO が0~10%の組成を有し、軟化点が420~590°Cである非結晶性フリットが挙げられる。

【0048】導電性粉末としては、比抵抗値が $1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の導電性粉末であれば幅広く用いることができ、銀(Ag)、金(Au)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、アルミニウム(Al)、錫(Sn)、鉛(Pb)、亜鉛(Zn)、鉄(Fe)、白金(Pt)、イリジウム(Ir)、オスミウム(Os)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)、ルテニウム(Ru)、タンクスチタン(W)、モリブデン(Mo)などの単体とその合金の他、酸化錫(SnO_2)、酸化インジウム(In_2O_3)、ITO(Indium Tin Oxide)などを用いることができる。これらは単独で又は2種類以上の混合粉として導電性微粒子(A)と併せて用いることができる。

【0049】前記導電性粉末の形状は球状、フレーク状、デンドライト状など種々のものを用いることができるが、光特性、分散性を考慮すると球状のものを用いることが好ましい。また、平均粒径としては、解像度の点から $20 \mu\text{m}$ 以下のもの、好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以下のものを用いることが好ましい。また、導電性金属粉の酸化防止、組成物内での分散性向上、現像性の安定化のため、特にAg、Ni、Alについては脂肪酸による処理を行うことが好ましい。脂肪酸としては、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、ステアリン酸等が挙げられる。

【0050】導電性粉末の配合量は、前記有機バインダー(B)100重量部当り100重量部以下となる割合が適当である。100重量部を超えて多量に配合すると、光の透過を損ない、組成物の充分な光硬化性が得られ難くなる。また、黒色を呈さない導電性粉末を添加した場合には、充分な黒さを満足し得る黒層電極用の導電性組成物を得ることができなくなるからである。

【0051】光硬化型導電性組成物に多量の導電性粉末や低融点ガラス粉末を配合した場合、得られる組成物の保存安定性が悪く、ゲル化や流動性の低下により塗布作業性が悪くなる傾向がある。従って、本発明の組成物では、組成物の保存安定性向上のため、導電性粉末やガラスの成分である金属あるいは酸化物粉末との錯体化あるいは塩形成などの効果のある化合物を、安定剤として添加することが好ましい。安定剤としては、無機酸、有機酸、リン酸化合物(無機リン酸、有機リン酸)などの酸が挙げられる。このような安定剤は、前記のガラス粉末や導電性粉末100重量部当り0.1~10重量部の割合で添加することが好ましい。

【0052】無機酸としては、硝酸、硫酸、塩酸、ホウ酸等が挙げられる。また、有機酸としては、ギ酸、酢酸、アセト酢酸、クエン酸、イソクエン酸、アニス酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、アゼライン酸、チリック酸、パレリック酸、カプロン酸、イソカプロン酸、エナント酸、カブリル酸、ペラルゴン酸、ウンデカン酸、ラウリル酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキニ酸、ベヘニン酸、ベヘニン酸、ショウ酸、マロン酸、エチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、ビルビン酸、ビペロニル酸、ピロメリット酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、タル酸、イソタル酸、テレタル酸、酒石酸、レブリン酸、乳酸、安息香酸、イソプロピル安息香酸、サリチル酸、イソカプロン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、アクリル酸、メタクリル酸、チグリン酸、エチルアクリル酸、エチリデンプロピオン酸、ジメチルアクリル酸、シトロネル酸、ウンデセン酸、ウンデカン酸、オレイン酸、エライジン酸、エルカ酸、プラシジン酸、フェニル酢酸、ケイ皮酸、メチルケイ皮酸、ナフトエ酸、アピエチン酸、アセチレンジカルボン酸、アトロラクチン酸、イタコン酸、クロトン酸、ソルビン酸、パニリン酸、パルミチン酸、ヒドロキシケイ皮酸、ヒドロキシナフトエ酸、ヒドロキシ酪酸、ピフェニルジカルボン酸、フェニルケイ皮酸、フェニル酢酸、フェニルプロピオル酸、フェノキシ酢酸、プロピオル酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、ペラトルム酸、ペラルゴン酸、ベンジル酸、エナント酸、エライジン酸、エルカ酸、オキサロコハク酸、オキサロ酢酸、オクタン酸、カブリル酸、没食子酸、マンデル酸、ミリスチン酸、メサコン酸、メチルマロン酸、メリト酸、ラウリン酸、リソノール酸、リノール酸、リンゴ酸、等が挙げられる。

【0053】無機リン酸としては、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、オルトリリン酸、二リン酸、トリポリリン酸、ホスホン酸、等が挙げられる。また、有機リン酸としては、リン酸メチル、リン酸エチル、リン酸プロピル、リン酸ブチル、リン酸フェニル、リン酸ジメチル、リン酸ジエチル、リン酸ジブチル、リン酸ジプロピル、リン酸ジフェニル、リン酸イソプロピル、リン酸ジイソプロピル、リン酸nブチル、亜リン酸メチル、亜リン酸エチル、亜リン酸プロピル、亜リン酸ブチル、亜リン酸フェニル、亜リン酸ジメチル、亜リン酸ジエチル、亜リン酸ジブチル、亜リン酸ジプロピル、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸イソブチル、亜リン酸ジイソブチル、亜リン酸nブチル-2-エチルヘキシルヒドロキシエチリレンジホスホン酸、アデノシン三リン酸、アデノシンリン酸、モノ(2-メタクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート、モノ(2-アクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート、ジ(2-メタクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート、ジ(2-アクリロ

イルオキシエチル) アシッドホスフェート、エチルジエチルホスホノアセテート、エチルアシッドホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、ブチルビロホスフェート、ブトキシエチルアシッドホスフェート、2-エチルヘキシルアシッドホスフェート、オレイルアシッドホスフェート、テトラコシルアシッドホスフェート、ジエチレングリコールアシッドホスフェート、(2-ヒドロキシエチル) メタクリレートアシッドホスフェート等が挙げられる。

【0054】その他の酸として、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ナフタリンスルホン酸、エタノスルホン酸、ナフトールスルホン酸、タウリン、メタニル酸、スルファニル酸、ナフチルアミンスルホン酸、スルホ安息香酸、スルファミン酸等のスルホン酸系の酸も用いることができる。以上に列举したような安定剤は、単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0055】耐熱性黒色顔料としては、耐熱性に優れる無機顔料を広く用いることができる。一般には、Cr、Co、Ni、Fe、Mnなどの酸化物、複合酸化物がこれにあたり、これらを単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0056】シリカ粉末としては、特に合成アモルファスシリカ微粉末が望ましく、その具体例としては、日本アエロジル(株)製のAEROSIL(登録商標)50、130、200、200V、200CF、200FAD、300、300CF、380、OX50、TT600、MOX80、MOX170、COK84、日本シリカ工業(株)製のNippsil(登録商標)AQ、AQ-S、VN3、LP、L300、N-300A、ER-R、ER、RS-150、ES、NS、NS-T、NS-P、NS-KR、NS-K、NA、KQ、KM、DS等が挙げられ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。これらの中でも、一次粒子径が5~50nm、比表面積が50~500m²/gのものが好ましい。

【0057】上記のようなシラノール基を有する合成アモルファスシリカ微粉末を、前記したようなカルボキシル基を有する樹脂と黒色導電性粉末を組み合わせて含有する光硬化型導電性組成物に添加すると、乾燥、露光、現像、焼成の各工程において基板に対して安定した密着性を示すと共に、バス電極作製の焼成工程において、基板と黒層との間及び黒層と白層との間の剥離やカールの発生を抑制できる。このような作用を奏する理由は未だ充分に解明されてはいないが、焼成前においては、合成アモルファスシリカ表面のシラノール基の水素原子と基板として用いられるガラス基板や樹脂のカルボキシル基の酸素原子との水素結合や、シラノール基の電気的に陰性の酸素原子と導電性粉末の電気的に陽性の金属との間のクーロン力により、基板との密着性に優れた緻密な塗膜が形成され、焼成後においては、合成アモルファスシリ

リカ微粒子がガラス基板と導電性粒子との間の隙間及び導電性粒子間の隙間に入り込んでそれらの接着強度を増大させているものと推測される。

【0058】本発明においては、組成物を希釈することによりペースト化し、容易に塗布工程を可能とし、次いで乾燥させて造膜し、接触露光を可能とさせるために、適宜の量の有機溶剤を配合することができる。具体的には、メチルエチルケトン、シクロヘキサンなどのケトン類；トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類；セロソルブ、メチルセロソルブ、カルビトール、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロビレングリコールモノメチルエーテル、ジプロビレングリコールモノメチルエーテル、ジプロビレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロビレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどの酢酸エステル類；エタノール、プロパンオール、エチレングリコール、プロビレングリコールなどのアルコール類；オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素；石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサなどの石油系溶剤が挙げられ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0059】本発明の光硬化型導電性組成物は、さらに必要に応じて、シリコーン系、アクリル系等の消泡・レベリング剤、皮膜の密着性向上のためのシランカップリング剤、等の他の添加剤を配合することもできる。さらにまた、必要に応じて、導電性金属粉の酸化を防止するための公知慣用の酸化防止剤や、保存時の熱的安定性を向上させるための熱重合禁止剤、焼成時における基板との結合成分としての金属酸化物、ケイ素酸化物、ホウ素酸化物などの微粒子を添加することもできる。

【0060】本発明の光硬化型導電性組成物は、予めフィルム状に成膜されている場合には基板上にラミネートすればよいが、ペースト状組成物の場合、スクリーン印刷法、バーコーター、ブレードコーティングなど適宜の塗布方法で基板、例えばPDPの前面基板となるガラス基板に塗布し、次いで指触乾燥性を得るために熱風循環式乾燥炉、遠赤外線乾燥炉等で例えば約60~120℃で5~40分程度乾燥させて有機溶剤を蒸発させ、タックフリーラーの塗膜を得る。その後、選択的露光、現像、焼成を行って所定のパターンの電極回路を形成する。

【0061】露光工程としては、所定の露光パターンを有するネガマスクを用いた接触露光及び非接触露光が可能であるが、解像度の点からは接触露光が好ましい。露光光源としては、ハロゲンランプ、高圧水銀灯、レーザー光、メタルハライドランプ、ブラックランプ、無電極ランプなどが使用される。露光量としては50~100

0 mJ/cm²程度が好ましい。

【0062】現像工程としてはスプレー法、浸漬法等が用いられる。現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、珪酸ナトリウムなどの金属アルカリ水溶液や、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミン水溶液、特に約1.5重量%以下の濃度の希アルカリ水溶液が好適に用いられるが、組成物中のカルボキシル基含有樹脂のカルボキシル基がケン化され、未硬化部(未露部)が除去されればよく、上記のような現像液に限定されるものではない。また、現像後に不要な現像液の除去のため、水洗や酸中和を行うことが好ましい。

【0063】焼成工程においては、現像後の基板を空气中又は窒素雰囲気下で約400~600℃の加熱処理を行い、所望の導体パターンを形成する。なお、この時の昇温速度は、15℃/分以下に設定することが好ましい。

【0064】バス電極の形成においては、まず、図2(A)に示すように、予めスパッタリング、イオンプレーティング、化学蒸着、電着等の従来公知の適宜の手段によりITO、SnO₂等により透明電極3が形成された前面ガラス基板1に、前記したような黒色導電性微粒子を含む光硬化型導電性組成物を塗布し、乾燥してタックフリーの黒色導電性下層20を形成する。次に、図2(B)に示すように、前記組成物中の黒色導電性微粒子がAg、Au、Al、Pt、Pd等の前記した導電性粉末で置き換えられている以外は前記光硬化型導電性組成物と同様な組成物を塗布し、乾燥してタックフリーの白色系導電性上層21を形成する。その後、図2(C)に示すように、これに所定の露光パターンを有するフォトマスク22を重ね合わせ、露光する。次いで、アルカリ水溶液により現像して非露光部分を除去し、図2(D)に示すような所定の電極パターンを形成する。その後、焼成することにより、図2(E)に示すように、透明電極3の上に下層(黒色)電極20aと上層(白色系)電極21aとからなるバス電極4が形成される。なお、黒色系導電性組成物と白色系導電性組成物が予めフィルム状に成膜されたドライフィルムの場合、前面ガラス基板上に熱圧着して順次ラミネートした後、露光、現像及び焼成の各工程を行えばよい。また、前面ガラス基板上に前記した光硬化型導電性組成物を塗布し、乾燥、露光、現像、焼成の各工程を行って下層(黒色)電極を形成した後、白色系導電性組成物を塗布し、乾燥、露光、現

上層(白)用導電性ペースト:

有機バインダーA

ペンタエリスリトールトリアクリレート

2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-

(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オ

ジプロピレングリコールモノメチルエーテル

像、焼成の各工程を行って上層(白色系)電極を形成する方法を採用することもできる。

【0065】

【実施例】以下に実施例及び比較例を示して本発明について具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものでないことはもとよりである。なお、「部」及び「%」とあるのは、特に断りがない限り全て重量基準である。

【0066】合成例1

温度計、攪拌機、滴下ロート、及び還流冷却器を備えたフラスコに、メチルメタクリレートとメタクリル酸を0.76:0.24のモル比で仕込み、溶媒としてジブロピレングリコールモノメチルエーテル、触媒としてアソビスイソブチロニトリルを入れ、窒素雰囲気下、80℃で2~6時間攪拌し、樹脂溶液を得た。この樹脂溶液を冷却し、重合禁止剤としてメチルハイドロキノン、触媒としてテトラブチルホスホニウムプロミドを用い、グリシルメタクリレートを、95~105℃で16時間の条件で、上記樹脂のカルボキシル基1モルに対し0.12モルの割合の付加モル比で付加反応させ、冷却後取り出し、有機バインダーAを生成した。この樹脂Aは、重量平均分子量が約10,000、酸価が59mg KOH/g、二重結合当量が9.50であった。なお、得られた共重合樹脂の重量平均分子量の測定は、(株)島津製作所製ポンプLC-6ADと昭和電工(株)製カラムShodex(登録商標)KF-804、KF-803、KF-802を三本つなぎ高速液体クロマトグラフィーにより測定した。

【0067】合成例2

メチルメタクリレートとメタクリル酸の仕込み比をモル比で0.87:0.13とし、グリシルメタクリレートを付加反応させないこと以外は、上記合成例1と同様にして有機バインダーBを生成した。この樹脂Bは、重量平均分子量が約10,000、酸価が74mg KOH/gであった。

【0068】このようにして得られた有機バインダーA又はBを用い、以下に示す組成比にて配合し、攪拌機により攪拌後、3本ロールミルにより練肉してペースト化を行った。なお、低融点ガラス粉末としては、PbO 6.0%、B₂O₃ 20%、SiO₂ 15%、Al₂O₃ 5%を粉碎し、熱膨張係数 $\alpha_{300} = 70 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 、ガラス転移点445℃、平均粒径1.6μmとしたものを使用した。

【0069】

100.0部

50.0部

5.0部

80.0部

銀粉	450.0部
低融点ガラス粉末	22.0部
リン酸エステル	1.0部

【0070】

下層（黒）用導電性ペースト：

組成物例1

有機バインダーA	100.0部
ペンタエリスリトールトリアクリレート	50.0部
2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-	
（4-モルフォリノフェニル）ブタン-1-オン	5.0部
ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	80.0部
酸化ルテニウム (RuO_2 、比表面積 50.5 m^2/g)	20.0部

【0071】

組成物例2

有機バインダーA	100.0部
ペンタエリスリトールトリアクリレート	50.0部
2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-	
（4-モルフォリノフェニル）ブタン-1-オン	5.0部
ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	80.0部
酸化ルテニウム (RuO_2 、比表面積 35.0 m^2/g)	20.0部

【0072】

組成物例3

有機バインダーA	100.0部
ペンタエリスリトールトリアクリレート	50.0部
2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-	
（4-モルフォリノフェニル）ブタン-1-オン	5.0部
ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	80.0部
酸化ルテニウム (RuO_2 、比表面積 20.5 m^2/g)	20.0部

【0073】

組成物例4

有機バインダーB	100.0部
ペンタエリスリトールトリアクリレート	50.0部
2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-	
（4-モルフォリノフェニル）ブタン-1-オン	5.0部
ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	80.0部
酸化ルテニウム (RuO_2 、比表面積 50.5 m^2/g)	20.0部

【0074】

組成物例5

有機バインダーA	100.0部
ペンタエリスリトールトリアクリレート	50.0部
2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-	
（4-モルフォリノフェニル）ブタン-1-オン	5.0部
ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	80.0部
酸化ルテニウム (RuO_2 、比表面積 50.5 m^2/g)	20.0部
合成アモルファスシリカ微粉末 (日本アエロジル(株)製、AEROSIL 200; 1次粒子の平均粒径 1.2 nm、BET法による 比表面積 200 ± 25 m^2/g)	10.0部
低融点ガラス粉末	20.0部
リン酸エステル	1.0部

【0075】

組成物例6

有機バインダーA	100.0部
ペンタエリスリトールトリアクリレート	50.0部
2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-	
(4-モルフォリノフェニル) ブタン-1-オン	5.0部
ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	80.0部
銅-鉄系黒色複合酸化物 (CuO-Fe ₂ O ₃ -Mn ₂ O ₃ 、比表面積28.4m ² /g)	
	20.0部
次亜リン酸	1.0部

【0076】

比較組成物例1

有機バインダーA	100.0部
ペンタエリスリトールトリアクリレート	50.0部
2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-	
(4-モルフォリノフェニル) ブタン-1-オン	5.0部
ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	80.0部
酸化ルテニウム (RuO ₂ 、比表面積17.0m ² /g)	20.0部

【0077】

比較組成物例2

有機バインダーA	100.0部
ペンタエリスリトールトリアクリレート	50.0部
2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-	
(4-モルフォリノフェニル) ブタン-1-オン	5.0部
ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	80.0部
酸化ルテニウム (RuO ₂ 、比表面積3.5m ² /g)	20.0部

【0078】

比較組成物例3

有機バインダーA	100.0部
ペンタエリスリトールトリアクリレート	50.0部
2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-	
(4-モルフォリノフェニル) ブタン-1-オン	5.0部
ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	80.0部
銀粉	100.0部
耐熱性黒顔料	100.0部
合成アモルファスシリカ微粉末 (日本エロジル(株)製、AEROSIL 200; 1次粒子の平均粒径12nm、BET法による 比表面積200±25m ² /g)	10.0部
低融点ガラス粉末	20.0部
リン酸エステル	1.0部

【0079】

比較組成物例4

有機バインダーA	100.0部
ペンタエリスリトールトリアクリレート	50.0部
2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-	
(4-モルフォリノフェニル) ブタン-1-オン	5.0部
ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	80.0部
銅-鉄系黒色複合酸化物	

(CuO-F₂O₃-Mn₂O₃, 比表面積6.7m²/g)

次亜リン酸

【0080】このようにして得られた組成物例1～6及び比較組成物例1～4の各ペーストについて、黒色度と層間導通性を評価した。その評価方法は以下のとおりである。

黒色度：ガラス基板上に、評価用ペーストを300メッシュのポリエスチルスクリーンを用いて全面に塗布し、次いで、熱風循環式乾燥炉にて90℃で20分間乾燥して指触乾燥性の良好な被膜を形成した。次に、この被膜上に、上層（白）用導電性ペーストを200メッシュのポリエスチルスクリーンを用いて全面に塗布し、次いで、熱風循環式乾燥炉にて90℃で20分間乾燥して指触乾燥性の良好な二層の被膜を形成した。その後、光源をメタルハライドランプとし、組成物上の積算光量が500mJ/cm²となるように全面露光した後、液温30℃の1wt%Na₂CO₃水溶液を用いて現像を行い、水洗した。最後に空気雰囲気下にて5℃/分で昇温し、550℃で30分間焼成して基板を作製した。こうして得られた焼成被膜について色彩色差計（ミノルタカメラ（株）製、CR-221）を用いてL* a* b*表色系の値をJIS-Z-8729に従って測定し、明度を表す指標であるL*値を黒色度の指標として評価した。このL*値が小さいほど黒色度に優れる。

【0081】層間導通性：100μm幅の電極を形成したガラス基板上に、評価用ペーストを300メッシュのポリエスチルスクリーンを用いて全面に塗布し、熱風循環式乾燥炉を用い、90℃で20分間乾燥して指触乾燥性の良好な被膜を形成した。次に、この被膜上に、上層（白）用導電性ペーストを200メッシュのポリエスチルスクリーンを用いて全面に塗布し、次いで、熱風循環式乾燥炉にて90℃で20分間乾燥して指触乾燥性の良好な二層の被膜を形成した。その後、上記100μm幅の電極と直交するように、ライン幅100μmとなるネガフィルムを用い、光源をメタルハライドランプとし、組成物上の積算光量が500mJ/cm²となるように露光した後、液温30℃の1wt%Na₂CO₃水溶液を用いて現像を行い、水洗した。最後に空気雰囲気下にて5℃/分で昇温し、550℃で30分間焼成して基板を作製した。こうして得られた白黒2層電極の白層と前記100μm幅の電極との間の層間抵抗を測定し、その抵抗値を黒層の抵抗値としてその層間導通性を評価した。

【0082】これらの評価結果を表1に示す。

【表1】

20.0部
1.0部

組成物	層間導通性	出発組成物									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	1.2	6.2	6.9	6.7	6.3	5.4	5.3	9.8	14.1	12.5	12.4
2	0.38	0.38	0.42	0.46	0.38	0.37	0.62	0.57	0.62	1.7	1.3

表1に示す結果から明らかのように、本発明の組成物に係るペーストは、比較組成物のペーストに比べて黒色度及び層間導通性のいずれについても優れることがわかる。

【0083】なお、上記評価用ペーストについて、現像後のライン形状、焼成後のライン形状、密着性を評価したが、いずれも問題はなかった。これらの評価方法は、ガラス基板上に形成した二層被膜を、ライン/スペース=50/100μmとなるネガフィルムを用いてパターン露光し、次いで、液温が30℃の1wt%Na₂CO₃水溶液にて現像を行い、水洗し、その後、焼成してパターン焼成基板を作成して評価すること以外は、上記黒色度の評価方法と同様である。その評価基準は、現像後の

ライン形状については、現像まで終了したパターンを顕微鏡観察し、ラインに不規則なばらつきがなく、よれ等がないかどうかで評価し、焼成後のライン形状については、焼成まで終了したパターンを顕微鏡観察し、ラインに不規則なばらつきがなく、よれ等がないかどうかで評価した。密着性は、セロテープビーリングを行い、パターンの剥離がないかどうかで評価した。

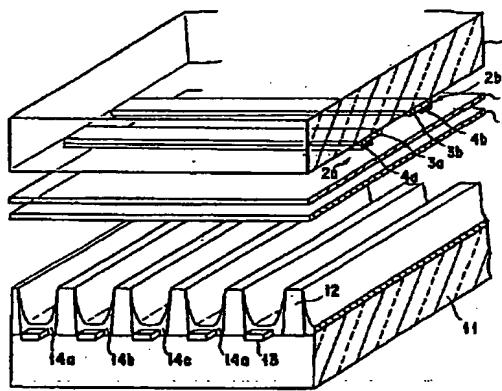
【0084】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の光硬化型導電性組成物によれば、乾燥、露光、現像、焼成の各工程において基板に対する優れた密着性、解像性、焼成性を損なうことなく、焼成後において充分な層間導電性及び黒さを同時に満足し得るPDPバス電極の黒層を形成することができる。

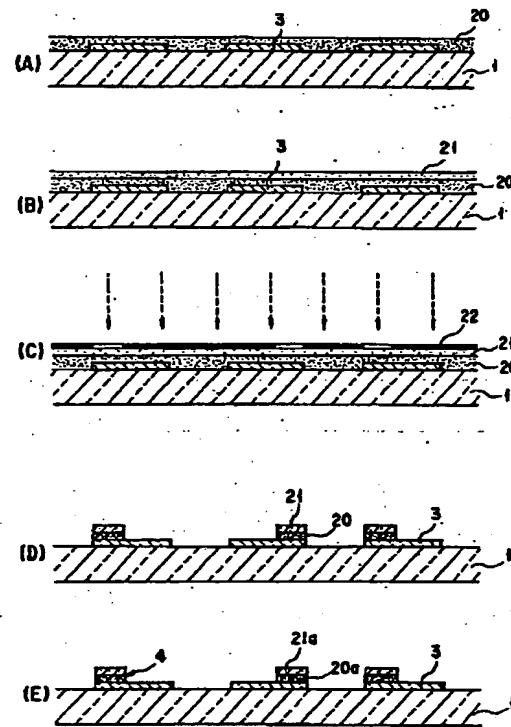
【図面の簡単な説明】

【図1】面放電方式のAC型PDPの部分分解斜視図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 高木 幸一
埼玉県比企郡嵐山町大字大藏388番地 太
陽インキ製造株式会社嵐山事業所内
(72)発明者 古橋 正
埼玉県比企郡嵐山町大字大藏388番地 太
陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

F ターム(参考) 2H025 AA00 AA02 AA04 AA14 AA19
AB15 AB17 AC01 AD01 BC12
BC14 BC31 BC34 BC43 BC52
BC53 BC81 BC82 BC85 BC86
BC92 CA00 CB43 CB51 CB55
CC08 CC09 CC12 DA19 DA20
FA28
5C040 FA01 FA04 GB03 GB14 GC05
GC06 GC18 GC19 GH07 JA09
JA15 KA04 KA14 KA16 KB03
KB04 KB14 KB17 MA04 MA23
MA24